

**SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT**

Patent Number: JP8190098  
Publication date: 1996-07-23  
Inventor(s): HORI SHINICHI; YAMADA TOICHI; KAMIYOSHI KAZUHIKO  
Applicant(s): SEKISUI FINECHEM CO LTD  
Requested Patent: ☒ JP8190098  
Application Number: JP19950135048 19950601  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02F1/1339  
EC Classification:  
Equivalents: JP3174243B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To prevent the abnormal orientation of liquid crystal molecules and to improve a powder flow property and water dispersibility by forming two layers having the surface tension smaller than the surface tension of solid particulates and the surface tension larger than the surface tension on the surfaces of the solid particulates in such a manner that the respective layers are exposed on the surfaces.

**CONSTITUTION:** The first layers 1 having the surface tension smaller than the surface tension of the solid particulates 3 and the second layers 2 having the surface tension larger than the surface tension of the solid particulates 3 are formed on the surfaces of the solid particulates 3. These layers 1, 2 are formed by treating the surfaces of the solid particulates 3 with polymers, such as silane based compds., org. titanate compds. and adhesive resins, and aluminum compds. Consequently, the solid particulates 3 eventually have the first layers 1 and second layers 2 respectively co-existing on their surfaces. The first layers 1 and the second layers 2 are formed on the surfaces of the solid particulates 3 so as to be respectively exposed on the surfaces. In such a case, the ratio of the exposing areas of the first layers 1 and the second layers 2 is arbitrarily changeable by changing the treating conditions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-190098

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>

G 0 2 F 1/1339

識別記号

5 0 0

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-135048

(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日

(31) 優先権主張番号 特願平6-275168

(32) 優先日 平6(1994)11月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000198798

積水フラインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 堀 信一

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水フライン

ケミカル株式会社内

(72) 発明者 山田 都一

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水フライン

ケミカル株式会社内

(72) 発明者 神吉 和彦

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水フライン

ケミカル株式会社内

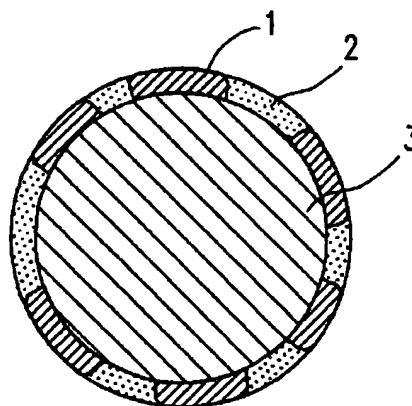
(74) 代理人 弁理士 山本 拓也

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサー及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【目的】 液晶分子の異常配向を防止し、かつ粉体流動性および水分散性の改善された液晶表示素子用スペーサーとそれを用いた液晶表示素子を提供すること。

【構成】 固体微粒子3の表面に、その固体微粒子3の表面張力に比して小さい表面張力を有する第1の層1と、その固体微粒子3の表面張力に比して大きい表面張力を有する第2の層2とが、それぞれ表面に露出するように形成されている液晶表示素子用スペーサー。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体微粒子の表面に、該固体微粒子の表面張力に比して小さい表面張力を有する第1の層と、該固体微粒子の表面張力に比して大きい表面張力を有する第2の層とが、それぞれの層が表面に露出するように形成されていることを特徴とする液晶表示素子用スペーサー。

【請求項2】 請求項1記載の液晶表示素子用スペーサーが用いられていることを特徴とする液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶分子の異常配向を防止し、かつ粉体としたときの流動性および水中での分散性が改善された液晶表示素子用スペーサーとそれを用いた液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一対の基板間に配設される液晶表示素子用スペーサーに要求される主な特性には、液晶分子の異常配向を起こさないこと、およびスペーサーを基板間に散布する際の粉体流動性および水分散性が優れていることがある。

【0003】スペーサーによる液晶分子の異常配向を防止するために、特開平2-297523号公報には、スペーサーの臨界面エネルギーを $30\text{ dyn/cm}$ 以下にすることが開示され、特開平3-293327号公報には、スペーサーによる液晶分子の異常配向を防止するため、およびスペーサーの基板への付着力を上げるためにスペーサーの表面張力を $30\text{ dyn/cm}$ 以下にし、かつスペーサー表面に付着性物質を設けた構成が開示されている。

【0004】一般に、静電気や振動等によって起こるスペーサー回りの配向異常（光抜け）の防止には、液晶分子をスペーサーに垂直配向させることが有効であり、液晶分子を垂直配向させるために、液晶の表面張力よりもスペーサーの表面張力を小さくすることは従来より公知である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、スペーサーの表面張力が液晶に比べて低いものを使用した場合には、液晶分子の配向性を乱すことはないものの、スペーサーの粉体流動性が悪かったり、水分散性が悪い等の問題があった。

【0006】逆に、スペーサーの表面張力が液晶に比べて高いものを使用した場合には液晶分子の異常配向を起こし、液晶表示素子の表示性能を低下させるという問題がある。

【0007】本発明は、液晶分子の異常配向を防止し、かつ粉体流動性や水分散性の改善された液晶表示素子用スペーサーとそれを用いた液晶表示素子を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る液晶表示素子用スペーサーは、固体微粒子の表面に、該固体微粒子の表面張力に比して小さい表面張力を有する第1の層と、該固体微粒子の表面張力に比して大きい表面張力を有する第2の層とが、それぞれの層が表面に露出するように形成されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】本発明の液晶表示素子用スペーサーは、上記液晶表示素子用スペーサーを用いてなり、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】本発明に使用される固体微粒子としては、有機物質または無機物質からなるものがあり、有機物質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状または架橋高分子；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂が挙げられる。上記固体微粒子のうち、特に好ましいものは、ジビニルベンゼン共重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

【0011】無機物質としては、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、鉛ガラス、ソーダ石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等を用いることができる。これらのうち、特に好ましいものは、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、およびシリカ粒子である。

【0012】本発明に使用される固体微粒子の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、特に $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。固体微粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満では、上記第1の層および第2の層が固体微粒子表面に均一に被覆されないおそれがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、該第1の層および第2の層が固体微粒子表面に十分な厚みで被覆されないおそれがある。

【0013】固体微粒子の形状は、特に限定されるものではないが、例えば、真球状、楕円球状、円柱状のものを用いることができる。

【0014】（シリカ粒子の調製）上記シリカ粒子は、例えば、次のようにして得ることができる。

【0015】アルコキシシランを、水及びアルコールを含有するアルカリ性溶液中で、加水分解してシリカ粒子を製造する方法において、先ず、 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ で $0.5\sim$

3時間反応させることによりシリカのシード粒子を生成させ、次いで1時間当たり5～8℃の昇温速度で15～20℃まで昇温させることによりシード粒子の表面にシリカを生成させ、シード粒子を成長させてシリカ粒子を得る。

【0016】上記アルコキシシランとしては、一般式 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ で表されるテトラアルコキシシラン、一般式 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3\text{R}^2$ で表されるトリアルコキシシランおよびこれらのアルコキシシランを部分的に加水分解して得られる低縮合物等が挙げられる。

【0017】ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等が好ましい。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等が挙げられる。これらのアルコキシシランは単独で使用しても、二種以上を混合して使用してもよい。

【0018】上記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられ、特にエタノールが好ましい。これらのアルコールは

単独で使用しても、二種以上を混合して使用してもよい。

【0019】水及びアルコールを含有するアルカリ水溶液は、水とアルコールとの混合溶液に、アンモニア水、アンモニアガス、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第四級アンモニウム塩、アミン類等のアルカリを溶解させることにより得ることができ、特にアンモニア水が好ましい。これらのアルカリは単独で使用しても、二種以上を混合して使用してもよい。

【0020】さらに詳細に説明すると、まず、水、アル

コール及びアルカリを適量混合してアルカリ性溶液を調整する。そして、このアルカリ性溶液を攪拌しながら、この溶液にアルコキシシランを添加し、0～10℃で0.5～3時間反応させる。この反応により、アルコキシシランが加水分解され、縮合してシリカのシード粒子が生成し、反応液中に分散される。

【0021】水とアルコールの混合比率は、一般に、水5～75重量%、アルコール95～25重量%である。また、アルカリは、一般に溶液のpHが8～13になる量が用いられる。アルコキシシランは、一般に、上記アルカリ性溶液100重量部に対して、10～80重量部が使用される。アルコキシシランの量が少なすぎると反応が十分に行われず、逆に多すぎると溶解性が悪くなることがある。

【0022】アルコキシシランは、原液のままあるいは水又はアルコール等に溶解させて用いてもよく、特に上記の水及びアルコールを含有するアルカリ性溶液に溶解させて用いるのが好ましい。

【0023】また、上記のアルコキシシラン又はその溶液は、反応に際して、水及びアルコールを含有するアル

カリ性溶液に一括して添加してもよいが、反応の進行にしたいが滴下しながら徐々に添加するのが好ましい。

【0024】このシード粒子の生成反応において、反応温度が0℃未満では反応が十分に進まず、シード粒子を得るのに長時間を要する。逆に、反応温度が10℃を超えると、反応が速く進みすぎ、生成したシード粒子同士が合着しやすくなる。それゆえ、シード粒子を生成させる際の反応温度は0～10℃が好ましい。

【0025】また、シード粒子の生成反応において、反応時間が0.5時間未満ではシード粒子の生成が不十分である。逆に、反応時間が3時間を超えるとシード粒子の合着が起こる。それゆえ、シード粒子を生成させる際の反応時間は0.5～3時間が好ましい。

【0026】次いで、シード粒子が分散している反応液（アルコキシシラン、水及びアルコールを含有するアルカリ性溶液）を、1時間当たり5～8℃の昇温速度で15～20℃まで昇温させ反応させる。この反応により、残りのアルコキシシランが加水分解され、縮合してシード粒子の表面にシリカが生成付着し、シード粒子が成長する。

【0027】このシード粒子の成長反応において、昇温速度が5℃/時間未満では、反応速度が遅く、シード粒子が成長するのに長時間を要する。逆に、昇温速度が8℃/時間を超えると反応速度が速すぎ、生成途中にあるシード粒子同士が合着しやすくなるため、異形粒子が生成する。それゆえ、シード粒子を生成させる際の昇温速度は1時間当たり5～8℃が好ましい。

【0028】また、昇温による最終到達温度が15℃未満では反応が十分に進まず、所望粒径のシリカ粒子を得るのに長時間を要する。逆に、最終到達温度が20℃を超えると、反応速度が速すぎ、成長途中にあるシード粒子同士が合着しやすくなるため、異形粒子が生成する。それゆえ、シード粒子を生成させる際の昇温による最終到達温度は15～20℃が好ましい。

【0029】なお、水及びアルコールを含有するアルカリ性溶液にアルコキシシランを添加して反応を行う場合、上記アルカリ性溶液に添加するアルコキシシラン又はその溶液は、最終的に必要とされる量の全部をシード粒子の生成反応の際に添加してもよいが、シード粒子の生成反応の際にその生成に必要とされる量だけ添加し、シード粒子の成長反応の際にその成長に必要とされる量を添加してもよい。

【0030】シード粒子の生成反応の際にその成長に必要とされる量を添加する場合は、シード粒子の生成反応に使用した溶液と同一組成の水及びアルコールを含有するアルカリ性溶液にアルコキシシランを溶解したものをを用いることが好ましい。

【0031】こうして、所望の粒径を有するシリカ粒子の分散液が得られる。シリカ粒子の平均粒径は、1～500μm、特に1～5μmに設定するのが好ましい。この

シリカ粒子の平均粒径は、アルコキシシランの添加量で調節することができる。また、粒径の変動係数は10%以下、好ましくは5%以下である。

【0032】得られるシリカ粒子の分散液は、そのまま、あるいは固形分濃度を調節して種々の用途に使用される。また、シリカ粒子の分散液からシリカ粒子を分離して種々の用途に使用される。

【0033】(固体微粒子の表面処理) 上記固体微粒子の表面に形成される、該固体微粒子の表面張力に比して小さい表面張力を有する第1の層と、該固体微粒子の表面張力に比して大きい表面張力を有する第2の層は、以下の化合物を固体微粒子の表面に処理することによって形成することができる。

【0034】(A) シラン系化合物

(B) 有機チタネート化合物

(C) 接着性樹脂等のポリマー

(D) アルミニウム化合物、ジルコネート化合物等

上記シラン系化合物(A)としては、例えば、シラン化合物、シリルイソシアネート化合物、シランカップリング剤、等が挙げられる。

【0035】(A)-1 シラン化合物

上記シラン化合物としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-〔N-アリル-N（2-アミノエチル）〕アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（N-アリル-N-グリシジル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（N-アリル-N-メタクリル）アミノプロピルトリメトキシシラン及び3-（N、N-ジグリシジル）アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ系；N、N-ビス〔（メチルジメトキシシリル）プロピル〕アミン、N、N-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕アミン、N、N-ビス

\*〔3-（メチルジメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N、N-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N-グリシジル-N、N-ビス〔3-（メチルジメトキシシリル）プロピル〕アミン、及びN-グリシジル-N、N-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕アミン等のアミノ系；N、N-ビス〔（メチルジメトキシシリル）プロピル〕メタクリルアミド及びN、N-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕メタクリルアミド等のアミド系；ビニルトリエトキシシラン及びビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン等のビニル系、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル系、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のグリシジル系、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系のものが挙げられ、特にアミノ系やアミド系のものが好ましく用いられる。

【0036】(A)-2 シリルイソシアネート化合物  
上記シリルイソシアネート化合物としては、例えば、水素化シリルトリイソシアネートHSi(NCO)<sub>3</sub>、フッ化シリルトリイソシアネートFSi(NCO)<sub>3</sub>、メチルシリルトリイソシアネートMeSi(NCO)<sub>3</sub>、エチルシリルトリイソシアネートEtSi(NCO)<sub>3</sub>、イソプロピルシリルトリイソシアネートi-PrSi(NCO)<sub>3</sub>、n-プロピルシリルトリイソシアネートn-PrSi(NCO)<sub>3</sub>、n-ブチルシリルトリイソシアネートn-BuSi(NCO)<sub>3</sub>、メトキシシリルトリイソシアネートMeOSi(NCO)<sub>3</sub>、エトキシシリルトリイソシアネートEtOSi(NCO)<sub>3</sub>、フェノキシシリルトリイソシアネートPhOSi(NCO)<sub>3</sub>、

【0037】

【化1】

シクロヘキシルシリルトリイソシアネート  $\text{H}_2\text{Si}(\text{NCO})_3$

【0038】等のトリイソシアネート類；ジフルオロシリルジイソシアネートF<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>、ジメチルシリルジイソシアネートMe<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>、ジn-ブチルシリルジイソシアネート(n-Bu)<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>、ジフェニルシリルジイソシアネートPh<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>、ジメトキシシリルジイソシアネート(MeO)<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>、ジエトキシシリルジイソシアネート(EtO)<sub>2</sub>Si(NCO)<sub>2</sub>等のジイソシアネート類；トリメチルシリルイソシアネートMe<sub>3</sub>SiNCO、トリエチルシリルイソシアネートEt<sub>3</sub>SiNCO、トリフェニルシリルイソシアネートPh<sub>3</sub>SiNCO、トリフルオロシリルイソシアネートF<sub>3</sub>SiNCO等のモノイソシアネート類；およびテトライソシアネートシランSi(NCO)<sub>4</sub>等のものが挙げられる。

【0039】(A)-3 シランカップリング剤

上記シランカップリング剤としては、2-アセトキシエ

チルトリメトキシシラン、2-アセトキシエチルトリクロロシラン、2-アセトキシエチルメチルジクロロシラン、2-アセトキシプロピルメチルジクロロシラン、アセトキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリメトキシシラン、N-グリシジル-N、N-ビス〔3-（メチルジメトキシシリル）プロピル〕アミン、N-グリシジル-N、N-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕アミン、ベーター（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-シアノブチルトリクロロシラン、2-シアノエチルメチルジクロロシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、シアノメチルフェネルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルメチルジクロロシラン、3-シアノ

プロビルトリクロロシラン、3-シアノプロビルトリエトキシシラン、トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、トリフルオロプロビルトリクロロシラン、ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルメチルジクロロシラン、トリデカフルオロトリクロロシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、トリエトキシプロビル-p-ニトロベンズアミド、N-[3-(トリエトキシシリル)プロビル]-2,4-ジニトロフェニルアミン、ペータトリメトキシシリルエチル-2-ピリジン、2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、N-(3-トリエトキシシリルプロビル)-p-ニトロベンズアミドなどが挙げられる。

【0040】上記シランカップリング剤の他にも、本発明において好適に用いられるシランカップリング剤として、以下のものが挙げられる。

【0041】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロビルトリメトキシシラン、プロビルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロビルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、などが挙げられる。

【0042】(B)有機チタネート化合物

本発明に使用される有機チタネート化合物としては、例えば、テトラエトキシチタンTi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、テトラプロポキシチタンTi(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、テトラブトキシチタンTi(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、テトラペントキシチタンTi(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>、テトラヘキソキシチタンTi(OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>4</sub>、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタンTi[OCH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>4</sub>、テトラドデシルアルコキシチタンTi(OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>4</sub>、テトラステアロキシチタンTi(OC<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)<sub>4</sub>、ジプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタンTi(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>[OC·(CH<sub>3</sub>)CHCOCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、ジブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタンTi(OC

H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>[OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)]<sub>2</sub>、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタンTi(OH)<sub>2</sub>[OCH(CH<sub>3</sub>)COOH]<sub>2</sub>、チタニウム・プロポキシオクテングリコレートTi[OCH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)OH]<sub>2</sub>等のものが挙げられる。

【0043】上記のうち特に好ましいものは、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、ジプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタンである。

【0044】(C)接着性樹脂等のポリマー

本発明に使用される接着性樹脂等のポリマーとしては、例えば、オレフィン系接着性樹脂が挙げられる。

【0045】(C)-1 オレフィン系接着性樹脂

上記オレフィン系接着性樹脂としては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリエチレンワックスの酸化物、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、酸化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素三次元共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸三次元共重合体等のカルボキシル基含有エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコール三次元共重合体、エチレン-酸化イオン共重合体、スルホン化ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエン-スチレンブロック共重合体、水添ポリイソブレン-スチレンブロック共重合体及びこれらの酸化物、などが挙げられる。

【0046】(C)-2 その他の接着性樹脂

上記オレフィン系接着性樹脂以外の接着性樹脂としては、例えば、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、アセタール化ポリビニルアルコール、ブチラール化ポリビニルアルコール、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、イソブレン-スチレンブロック共重合体、等が挙げられる。

【0047】固体微粒子を各処理剤で処理する操作方法としては、例えば以下に示す方法がある。

【0048】(1)各処理剤を含む分散液中に固体微粒子を浸漬し、分散液をろ別した後、固体微粒子を乾燥する。

【0049】(2)各処理液を含む分散液を固体微粒子に噴霧又は塗布する。

【0050】上記(1)の方法において、処理液の濃度、処理温度、処理時間等の条件は、例えば以下の通りである。

【0051】固体微粒子1重量部を適当な分散媒(後

述) 1~1000重量部、好ましくは5~500重量部に分散させ、これに各処理剤0.001~1重量部、好ましくは0.005~0.3重量部を加え、常温または加温下で10分~12時間、好ましくは30分~6時間攪拌した後、分散媒を濾別し、残った固体微粒子を40℃~500℃、好ましくは60℃~400℃で15分~12時間、好ましくは30分~5時間加熱する。

【0052】上記分散媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；メチルアセテート、エチルアセテートなどのエステル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエーテル類；などの有機溶剤と水との混合物が用いられる。上記有機溶剤と水との混合比は、有機溶剤1重量部に対して水0.01~1重量部が好ましく、より好ましくは水0.05~0.5重量部である。

【0053】上記処理液の溶剤としては、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が好適に使用される。

【0054】上記処理は、各処理液を含む分散液で少なくとも2回固体微粒子を処理するものであり、その際、初めに第1の層を形成した後第2の層を形成してもよく、その逆の操作で第1および第2の層を形成してもよい。

【0055】以上の処理によって、図1に示すように、固体微粒子3の表面には第1の層1と第2の層2とがそれぞれ共存することになり、該第1の層1と第2の層2は、それぞれ表面に露出するように固体微粒子3の表面に形成される。第1の層と第2の層の露出面積の比は、各処理剤による処理条件を調整することによって任意に変えることができる。

【0056】スぺーサーによる液晶の異常配向を有効に防止するためには、固体微粒子の表面張力と第1の層の表面張力との比は0.1~1が好ましく、またスぺーサーの粉体流動性および水分散性を有効に高めるためには固体微粒子の表面張力と第2の層の表面張力との比は1~10が好ましい。

【0057】

【作用】固体微粒子の表面に、その固体微粒子の表面張力に比して小さい表面張力を有する第1の層と、固体微粒子の表面張力に比して大きい表面張力を有する第2の層とを共存させることにより、第1の層でスぺーサーによる液晶の異常配向を防止することができ、また第2の層でスぺーサーの粉体流動性および水分散性を高めることができる。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0059】(実施例1)

#### (1) スぺーサーの作製

攪拌機および還流冷却器を備えた5リットルのセパラブルフラスコに、5%ポリビニルアルコールの2.5リットル溶液を準備し、これにジビニルベンゼン62.5g、テトラメチロールメタンテトラアクリレート62.5g、ベンゾイルパーオキサイド18.8gをそれぞれ均一に溶解混合したモノマー溶液を仕込み、攪拌下で80℃に昇温して10時間重合反応を行い、さらに95℃に昇温して1時間重合反応を行った。次に、母液を分離した後洗浄して、6~15μmの固体微粒子(架橋高分子微球体)を得た。この固体微粒子を分級することにより、所望の平均中心径を有する固体微粒子を得た。

【0060】次に、上記固体微粒子のうち、平均粒子径6.25μm、標準偏差(σ)=0.18μmの固体微粒子を取り、次のように2種の表面層の形成を行った。

【0061】まず、2-アセトキシエチルトリクロロシラン(チッソ社製、商品名:A-300)3gを500gのトルエンに溶解した処理液中に、前記固体微粒子100gを分散させ、55℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した。次いで、反応液を濾別し、得られた固体微粒子を120℃で1時間加熱処理して第1の層を形成した。

【0062】次に、テトラブトキシチタン(日本ソーダ社製、B-1)1gをトルエン400gに溶解した処理液中に、前記固体微粒子を分散させ、55℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した。次いで反応液を濾別し、得られた固体微粒子を120℃で1時間加熱処理をして第2の層を形成した。

#### 【0063】(2) 液晶表示素子の作製

一対の300mm平方のガラス板にCVD法によりSiO<sub>2</sub>膜を蒸着後、透明導電膜ITOをスパッタリング法にて製膜した基板について、通常のフォトリソグラフィによりITO電極のパターニングを行った。

【0064】この基板の双方にオフセット法により東レ社製のポリイミド中間体LP-64を印刷し、280℃で2時間焼成してポリイミド配向膜を形成した。その後、この配向膜を液晶分子のツイスト角が240°となるような方向にラビングを行った。

【0065】上記項目(1)で得たスぺーサー(固体微粒子)を、水/エタノール混合溶媒(9/1容量比)1リットルに30gの割合で添加した分散液を用い、1mm<sup>2</sup>当たり120個の密度で散布した後、シール印刷工程に入った。シール剤としては一液性エポキシ樹脂である三井東圧化学社製ストラクトボンドを用いた。このようにして準備された基板を貼り合わせ、エポキシ樹脂を180℃で1時間加熱加圧して硬化させた。この後、常法により液晶を上記空セルに注入してSTN液晶セルを作製した。

【0066】(実施例2) 実施例1で用いた2-アセトキシエチルトリクロロシラン3gの代わりにエチルトリ

クロロシラン1.5g(東レシリコンTSL8226)とオクタデシルトリクロロシラン1.5g(東レシリコンTSL8083)を用いた場合は実施例1と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

【0067】(比較例1)実施例1の2-アセトキシエチルトリクロロシランの処理とテトラブトキシチタンの処理を行わなかった場合は、実施例1と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

【0068】(比較例2)実施例1のテトラブトキシチタンの処理を行わなかった場合は、実施例1と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

【0069】(比較例3)実施例1の2-アセトキシエチルトリクロロシランの処理を行わなかった場合は、実施例1と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

【0070】(実施例3)

(1) スペーサーの作製

まず、2-アセトキシエチルトリクロロシラン(チッソ社製、商品名:A-300)3gを500gのトルエンに溶解した処理液中に、シリカ粒子(平均粒径3.75 $\mu$ m、標準偏差0.11 $\mu$ m)100gを分散させ、55℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した。次いで、反応液をろ別し、得られたシリカ粒子(固体微粒子)を120℃で1時間加熱処理して第1の層を形成した。

【0071】次に、テトラブトキシチタン(日本ソーダ製、B-1)1gをトルエン400gに溶解した処理液中に、前記固体微粒子を55℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した。次いで反応液をろ別し、得られた固体微粒子を120℃で1時間加熱処理をして第2の層を形成した。

【0072】(2) 液晶表示素子の作製

上記項目(1)で得られた固体微粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてSTN液晶セルを作製した。

【0073】(実施例4)実施例3で用いた2-アセトキシエチルトリクロロシラン3gの代わりにエチルトリクロロシラン1.5g(東レシリコンTSL822

6)とオクタデシルトリクロロシラン1.5g(東レシリコンTSL8083)を用いた場合は実施例3と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

【0074】(比較例4)実施例3の2-アセトキシエチルトリクロロシランの処理とテトラブトキシチタンの処理を行わなかった場合は、実施例3と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

10 【0075】(比較例5)実施例3のテトラブトキシチタンの処理を行わなかった場合は、実施例3と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

【0076】(比較例6)実施例3の2-アセトキシエチルトリクロロシランの処理を行わなかった場合は、実施例3と同様に行ってスペーサーを得、このスペーサーを用いて液晶表示素子を得た。

【0077】(評価)上記実施例1~4および比較例1~6で得られたスペーサーおよび液晶表示素子について

20 以下の項目を評価した。

【0078】(1) 粉体流動性: 試料5gを4mm中のガラスロートに投入し、粉体の管の中の通過性を観察した。

【0079】(2) 液晶の異常配向性: 作製した液晶表示素子にDC50V $\times$ 10秒の印加後のスペーサー回りの光抜けを、光学顕微鏡( $\times$ 500倍)で観察した。なお、光抜けとは、スペーサーの周囲の液晶分子が水平配向することにより、スペーサーの周囲に照射された光が液晶部分を通過して金環のように光る現象をいう。

30 【0080】(3) 処理層の表面張力の測定: スペーサーを表面処理したものと同じ材料で平面基板を処理し、その平面基板の表面張力をぬれ指数標準液で測定し、その値をスペーサーの処理層の表面張力として評価した。

【0081】実施例1、2および比較例1~3の結果を表1に示す。実施例3、4および比較例4~6の結果を表2に示す。

【0082】

【表1】



		表面張力 (dyn/cm)	実施例		比較例		
			1	2	1	2	3
組 成	固体 微粒 子	1) シリカ シリカ シリカ	35	50/50	50/50	50/50	50/50
	第1 の層	2) 2-7-ヒドロキシ シリカ	31	3	—	—	3
		3) エチルシリケート シリカ	推定 (20)	—	1.5 1.5	—	—
	第2 の層	4) シリカ	40	1.0	1.0	—	1.0
評 価	1) 粉体流動性		○	○	○	× 流れない	○
	2) 異常配向 (光抜け)		○	○	× 光抜け大	○	× 光抜け大

【0083】

\* \* [表2]

		表面張力 (dyn/cm)	実施例		比較例		
			3	4	4	5	6
組 成	固体 微粒 子	1) シリカ	33	100	100	100	100
	第1 の層	2) 2-7-ヒドロキシ シリカ	29	3	—	—	3
		3) エチルシリケート シリカ	推定 (20)	—	1.5 1.5	—	—
	第2 の層	4) シリカ	42	1.0	1.0	—	1.0
評 価	1) 粉体流動性		○	○	○	× 流れない	○
	2) 異常配向 (光抜け)		○	○	× 光抜け大	○	× 光抜け大

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、固体微粒子の表面張力に比して小さい表面張力を有する第1の層により、液晶を垂直配向させることができ、偏光板の保護フィルムを剥がす時の静電気や、輸送時の振動等により発生するス

ペーサー回りの光抜け（液晶分子が水平配向している）を低減し、表示品位を向上させることができる。

【0085】また、固体微粒子の表面張力に比して大きい表面張力を有する第2の層により、粉体流動性や水分散性が改善され、基板への散布性が向上する。

【0086】従って、液晶分子の異常配向を防止し、かつ粉体流動性や水分散性の改善された液晶表示素子用ス

ペーサーとそれを用いた液晶表示素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスペーサーの一実施例の拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1 固体微粒子の表面張力より小さい表面張力を有する第1の層
- 2 固体微粒子の表面張力より大きい表面張力を有する第2の層
- 3 固体微粒子

(9)

特開平8-190098

【図1】

